

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 591 610**
à utiliser que pour les
commandes de reproduction!
(21) N° d' enregistrement national : **85 18651**
(51) Int Cl⁴ : C 10 G 27/10.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13 décembre 1985.

(71) Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE* — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Hubert Mimoun, Serge Bonnaudet et Jean-Pierre Franck.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPi « Brevets » n° 25 du 19 juin 1987.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire(s) :

(54) Complexes de métaux de transition préparés à partir de tétracyano thiophène et de tétracyano dithiine, et leur utilisation comme catalyseurs d'adoucissement de coupes pétrolières en phase liquide et supportée.

(57) L'invention concerne un nouveau catalyseur obtenu par réaction entre un précurseur métallique, notamment un sel de métal de transition, et un composé qui est le tétracyano 1,4-dithiine ou le tétracyano thiophène.

Le catalyseur est utilisable dans les procédés d'adoucissement de charges hydrocarbonées, soit déposé sur un support, soit en phase liquide.

FR 2 591 610 - A1

La présente invention concerne de nouveaux complexes de métaux de transition et leur fabrication à partir d'un sel ou complexe métallique et de tétracyanothiophène ou de tétracyanodithiine; l'invention concerne également leur utilisation comme catalyseurs d'oxydation de mercaptans 5 en disulfures, en phase liquide ou supportée.

On connaît la grande application qui est faite industriellement de la propriété que possèdent les chélates de certains métaux de transition tels que le cuivre, le cobalt, le vanadium, le nickel, de catalyser la 10 transformation des mercaptans en disulfures en présence d'oxygène atmosphérique. Cette propriété est mise en oeuvre, par exemple en présence d'une phtalocyanine de cobalt sulfonée, pour adoucir, en phase liquide aquo-alcaline, les gaz liquéfiés, les essences naturelles ou de craquage, les naphtas, ou les solvants de toute composition. Un tel 15 procédé est décrit par exemple dans les brevets US 2.966.453, US 2.882.224, US 2.988.500 selon lesquels la solution alcaline contenant par exemple comme catalyseur une phtalocyanine de cobalt sulfonée sert à extraire les mercaptans du carburant et à les oxyder en disulfures par l'air en phase aqueuse.

20

Il est également possible de procéder à cet adoucissement en utilisant un catalyseur d'oxydation fixé sur un support insoluble dans la soude et les hydrocarbures. Un tel procédé est décrit par exemple dans les brevets français 1.301.844 ou US 2.882.224 et US 2.988.500 selon lesquels 25 la charge hydrocarbonée est mise en contact avec un lit fixe de phtalocyanine de cobalt.

Bien que ces procédés soient largement utilisés dans l'industrie du raffinage pétrolier, ils présentent l'inconvénient majeur de consommer de 30 grandes quantités de solution aqueuse de soude, laquelle se trouve polluée au cours de l'opération d'adoucissement par des produits divers tels que les acides naphténiques, les phénols, l'hydrogène sulfuré, les produits azotés, etc., Le recyclage de ces solutions de soude polluées est une opération difficile, et leur élimination pose des problèmes écol giques;

... / ...

Un autre inconvenient lié à l'utilisation de tels procédés tient à la désactivation rapide du catalyseur, que l'on compense par des rejuvénations fréquentes à la soude aqueuse, et, moins fréquemment, par une régénération par lavage à l'eau chaude permettant d'entraîner les naphténates et phénates alcalins qui empoisonnent le catalyseur. Ceci est décrit, par exemple dans les brevets US 3.148.156 et US 4.009.120. Cette désactivation rapide peut être palliée par l'utilisation d'activateurs tels que des bases azotées (brevets US 4.100.057, US 4.168.245) ou de sels d'ammonium quaternaires (brevets US. 4.159.964, US 4.124.493, US 4.121.997, US 4.157.312 et US 4.206.079), mais l'utilisation de ces activateurs coûteux que l'on retrouve dans les charges adoucies grève l'économie de ces procédés.

Un autre inconvenient de l'utilisation de tels procédés tient également à l'utilisation de phtalocyanines de cobalt sulfonées ou carboxylées comme catalyseurs, qui sont des produits coûteux et malaisés à préparer.

Les phtalocyanines de cobalt, préparées généralement par réaction d'un sel de cobalt avec le phtalonitrile (brevet US 3.140.292 par exemple) ou avec l'anhydride phtalique en présence d'urée, de molybdate d'ammonium et de sel d'ammonium (brevet belge 611,062 par exemple) sont des produits insolubles et donc difficiles à utiliser tels quels. Afin de rendre ces complexes solubles en phase aqueuse, on procède à une sulfonation des phtalocyanines de cobalt par l'acide sulfurique pur ou l'oleum (brevet US 3.091.618 par exemple). Celle-ci est difficile à contrôler puisqu'elle produit des complexes multisulfonés qui sont facilement élués par la soude aqueuse de régénération qui est utilisée dans le procédé d'adoucissement en lit fixe. La sulfonation présente en outre l'inconvenient de produire de l'acide sulfurique usé dont il est difficile de se débarrasser. De plus, la récupération du catalyseur actif de la masse réactionnelle est difficile et coûteuse.

Un amélioration décrite dans le brevet US 4.088.569 consiste à utiliser l'acide 4-sulfophtalique comme précurseur et d'éviter ainsi la sulfonation ultérieur du complexe de cobalt formé.

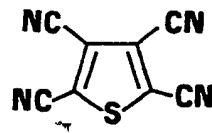
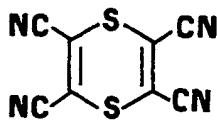
... / ...

Une autre amélioration a consisté à utiliser comme précurseur le 3, 3', 4, 4' benzophenone tetracarboxylique dianhydride, et d'obtenir ainsi, après un mode opératoire compliqué, la phtalocyanine de cobalt octacarboxylée correspondante (brevet US 4,243,551). Mais ces solutions restent 5 coûteuses et peu faciles à mettre en oeuvre.

On a maintenant découvert de nouveaux catalyseurs et une procédure de fabrication de ces catalyseurs, qui présente l'avantage d'être beaucoup plus simple que les procédures évoquées précédemment, et d'utiliser 10 des précurseurs beaucoup moins coûteux et beaucoup moins difficiles à préparer.

La procédure de préparation des catalyseurs selon l'invention consiste à faire réagir un précurseur métallique (métal de transition ou sel 15 ou complexe d'un métal de transition) avec le tetracyano 1,4-dithiine (I) ou le tetracyano thiophène (II), afin d'obtenir un complexe qui est directement utilisable, aussi bien dans un procédé d'adoucissement liquide-liquide, que dans un procédé d'adoucissement en phase supportée.

20



25

I

II

Il est éventuellement possible d'utiliser un mélange des composés I et II.

30

Le tetracyano 1,4 dithiine (I) est un produit dont la synthèse est réalisée facilement, par exemple à partir de cyanure de sodium, de sulfure de carbone et d'un agent oxydant tel que le chlore ou le chlorure de thionyle. Sa synthèse, qui s'effectue avec un rendement élevé, est 35 décrite, par exemple par G. Bahr dans la revue "Angewandte Chemie, 1956, 68, 525" et par H.E. Simmons et ses collaborateurs dans le "Journal

of the American Chemical Society, 1962, vol. 864, p. 4746".

Le tetracyanothiophène (II) se prépare avec un très bon rendement, par exemple par pyrolyse du composé (I) avec extrusion d'un atome 5 de soufre à une température de l'ordre de 200°C (voir référence précédente).

Le précurseur métallique nécessaire à la synthèse du catalyseur selon l'invention peut être tout sel ou complexe d'un métal/^{de transition} des groupes 10 IVb, Vb ou VIb ou de préférence du groupe VIII de la classification périodique; on citera, par exemple, les sels de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de manganèse ou de vanadium. Ainsi, de façon générale, on peut utiliser tout sel tel que un sulfate, un nitrate, un chlorure, un bromure, un iodure, un carbonate, un octoate, un stéarate, ou un 15 naphténate. Il est également possible d'opérer à partir d'un métal qui donne le complexe recherché *in situ* au cours de la réaction. Par exemple, on peut utiliser du cobalt ou du cuivre pulvérulent à la place du sel métallique.

20 La réaction entre le précurseur et le tétracyano 1,4-dithiine (I) ou le tétracyano thiophène (II) peut s'effectuer dans tout solvant tels que par exemple l'eau, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes, la quinoléine, les nitrobenzènes, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'hexaméthyl-phosphoramide, etc...

25 Le rapport entre le ligand tétracyano (I) ou (II) et le métal ou le sel ou complexe métallique, peut être compris entre 1 et 10, et de préférence entre 2 et 4.

30 La température de réaction entre le précurseur métallique et le ligand cyano est comprise entre environ 20 et 250°C, de préférence entre 120 et 230°C environ.

35 La réaction entre le ligand (I) ou (II) et le précurseur métallique (sel métallique par exemple) s'accompagne généralement de la formation

d'un précipité, généralement très coloré, qui, après filtration et lavage, peut être utilisé tel quel pour les réactions d'adoucissement. En effet, ce précipité est généralement soluble dans la soude aqueuse ou toute solution aquo-alcaline et peut donc être utilisé dans les procédés d'adoucissement liquide-liquide dans lesquels le catalyseur est généralement

5 utilisée en solution dans une solution aqueuse alcaline, par exemple de la soude aqueuse servant à extraire les mercaptans d'une charge hydrocarbonée et à les transformer en mercaptide de sodium.

10 La solution aquo alcaline, par exemple aquo-sodique du catalyseur selon l'invention peut également être utilisée comme solution d'imprégnation de tout support approprié, tel que le charbon actif de préférence, mais également tout autre support tel que les silices, les alumines, les silice-alumines, les alumino silicates, les zéolithes, les terres 15 activées et les résines échangeuses d'ions, parmi lesquelles on citera à titre d'exemple l'amberlite A15 (RSO_3H) ou IRC 50 (R-COOH).

L'adoucissement des charges à traiter peut s'effectuer en milieu biphasique liquide-liquide, si la charge est une essence légère ou un naphtha.

20 Dans ce cas, le catalyseur est dissous dans la phase aquo sodique dans laquelle sont extraits les mercaptans de la charge sous forme de mercaptide de sodium. L'oxydation des mercaptides de sodium s'effectue à l'air en présence du catalyseur selon l'invention, et fournit des disulfures insolubles en milieu aqueux qui sont séparés par décantation.

25 Dans le cas où la charge à traiter est constituée d'essences lourdes, d'essences de craquage catalytique, de kérosène, de gas-oil, l'adoucissement est de préférence réalisé en lit fixe, plusieurs versions étant possibles selon que l'on opère dans des conditions anhydres ou non.

30 Ainsi, d'une part, l'adoucissement en lit fixe en milieu anhydre présente l'avantage de ne nécessiter que des rejuvénations très espacées dans le temps, et de réduire considérablement la consommation d'agent alcalin. Après activation du catalyseur supporté par une solution alcoolique alcaline, on procède à la percolation de la fraction pétrolière 35 en présence d'oxygène ou d'air sur un lit catalytique fixe de support

contenant sous forme supportée le complexe métallique selon l'invention.

La solution alcaline alcoolique d'activation peut contenir une base telle que, par exemple la soude, la potasse, l'hydroxyde de lithium, 5 l'ammoniac en solution dans un alcool primaire ou secondaire tel que, par exemple, le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, les butanols normaux ou ramifiés, les pentanols, les hexanols, l'éthyl-2-hexanol.

La température d'imprégnation est comprise entre 20 et 80°C, de 10 préférence entre 20 et 50°C. Le catalyseur et son support imprégnés par la solution alcoolique alcaline a une teneur en alcali comprise entre 0,1 et 10% poids, de préférence entre 1 et 5% poids.

Aucune addition d'alcali tel que la soude aqueuse, la potasse ou l'ammoniaque n'est nécessaire après l'imprégnation ou l'activation du catalyseur supporté par une solution alcoolique d'alcali. Le présent procédé permet ainsi, de manière avantageuse par rapport aux procédés classiques, d'éviter l'emploi d'un décanteur, d'un filtre à sel et d'une pompe à soude ou tout autre composé alcalin.

20 Lorsque la charge adoucie à la sortie du réacteur a une teneur en mercaptan dépassant celle requise par les spécifications, on procède à la régénération du catalyseur ^{par exemple} en effectuant d'abord un lavage à l'eau chaude (température de lavage comprise entre 60 et 100°C) 25 ou à la vapeur d'eau jusqu'à l'obtention d'effluents incolores, afin de débarrasser le catalyseur des impuretés accumulées contenues dans la charge. On procède ensuite à une réimprégnation du catalyseur ainsi lavé par une solution alcoolique d'alcali.

30 D'autre part, dans la version non anhydre, on procède à une percolation de la charge en présence d'air ou d'oxygène sur le lit catalytique fixe de support contenant, sous forme supportée, le complexe métallique selon l'invention, mais l'on envoie également sur le catalyseur une solution de soud aqueuse de manière continue ou discontinu. La 35 solution de soude aqueuse qui décante de la phase hydrocarbonée est alors récupérée, puis recyclée.

Dans la mise en oeuvre de la réaction d'adoucissement, la température de réaction n'a pas un effet critique. On peut opérer à température ambiante, mais il est également possible d'opérer à des températures plus élevées, sans toutefois dépasser des températures de l'ordre de 5 120°C. D'autre part, la pression requise est généralement comprise entre environ 0,5 et 50 bars, et de préférence entre 1 et 30 bars environ. L'air est l'agent oxydant le plus approprié. Tout autre agent oxydant, tel que l'oxygène à l'état pur, est également utilisable de même que tout autre gaz ou mélange de gaz contenant de l'oxygène. Ce dernier peut être introduit dans le réacteur en quantités stoechiométriques. Il est parfois préférable de l'utiliser en excès.

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention:

15

Exemple 1 -

a) - Préparation d'un catalyseur à partir d'un sel de cobalt et de tétracyano thiophène (catalyseur A).

20

Dans un ballon de 2 litres, on introduit 17g de tétracyano thiophène, 11,5g d'octoate de cobalt en solution dans le xylène (11% poids de cobalt) et 1 litre de trichlorobenzène. On agite et on porte à reflux la solution à 220°C pendant 4 heures. On obtient alors un précipité noir que l'on filtre, que l'on lave à l'acétone et que l'on sèche sous vide. On obtient 18g du catalyseur A. L'analyse élémentaire de ce complexe A indique qu'il contient (en poids) 7% de cobalt, 42% de carbone, 19% d'azote, 16% de soufre, et 2% d'hydrogène.

b) - Adoucissement en milieu biphasique liquide-liquide.

30

On dissous 100mg de catalyseur A dans 20 cm³ de soude à 7% (poids), puis l'on introduit 80 cm³ d'heptane, puis 5g de tertiobutylmercaptan. Le réacteur étanche est relié à une alimentation en oxygène pur, et le mélange biphasique est agité fortement. On suit à température ambiante la consommation d'oxygène au cours du temps liée à la réac-

tion d'adoucissement $2t\text{BuSH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow t\text{BuSS}t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ (tbu= tertiobutyle) (1 mole d'oxygène est absorbée pour 4 moles de mercaptans consommés). En fin de réaction, la teneur en mercaptan résiduel dans les deux phases est mesurée par potentiométrie. Au bout de

5 30 minutes, on absorbe 0,33 l d'oxygène, ce qui correspond à la quantité estimée pour la consommation de l'intégralité de la charge de tertio-butyl mercaptan. La potentiométrie au nitrate d'argent indique que la teneur en mercaptan résiduel est inférieure à 1mm.

10 On introduit alors des charges successives de 5g de tertiobutyl-mercaptopan pour évaluer la stabilité du catalyseur au cours du temps. On constate que la durée d'adoucissement reste constante aux alentours de 30 minutes pour 8 charges successives de 5g de tertiobutyl mercaptan.

15

c) - Adoucissement en lit fixe et en milieu anhydre.

On dissous 1,2 g de catalyseur A dans 250 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 5% (poids), et l'on obtient une solution vert foncé. Cette

20 solution circule au moyen d'une pompe péristatique sur 200 cm³ de charbon actif NORIT PKDA jusqu'à décoloration complète de la solution. Après essorage du catalyseur sur charbon, on procède à une activation du catalyseur par 200 cm³ d'une solution méthanolique de soude à 5% (poids) pendant 1 heure à 40°C. Le catalyseur supporté, après

25 séchage, contient environ 0,07% (poids) de cobalt et 4% (poids) de soude.

La charge à adoucir est placée dans un réservoir qui alimente le réacteur avec un appoint d'air. Les conditions opératoires de la réaction sont les suivantes :

30

- volume de catalyseur = 20 cm³
- pression = 1 atmosphère
- température = 20°C
- vitesse spatiale horaire de la charge (VVH= 11/l catalyseur/heure)

Une fois traité dans le réacteur, l'effluent est séparé de l'air qu'il contient dans un séparateur. On effectue alors un dosage de mercaptan résiduel qualitativement par un "doctor test" (plombite de sodium et fleur de soufre) et quantitativement, par potentiométrie, toutes 5 les 24 heures.

La charge à adoucir est constituée par un kérósène (160-300°C) contenant 700ppm de soufre total et 150ppm de soufre mercaptan. Elle est percolée en présence d'air directement sur le catalyseur supporté. 10

La teneur en mercaptan du kérósène adouci est inférieure à 1ppm pendant environ 50 heures puis croît progressivement jusqu'à atteindre 10ppm au bout de 800 heures de marche. La durée de vie du catalyseur peut être ainsi évaluée à 800 heures environ. 15

Après avoir adouci le kérósène pendant 800 heures, le catalyseur désactivé est lavé à l'eau chaude à 80°C jusqu'à obtention d'effluents incolores, puis réimprégné par un équivolume de solution éthanolique de soude à 5%. On procède alors à l'adoucissement d'une même charge de 20 kérósène selon les conditions de l'exemple 1c. La durée de vie du catalyseur au cours de laquelle la charge adoucie a une teneur en soufre mercaptan inférieure à 10ppm est de 600 heures.

d) - Adoucissement en lit fixe et en milieu aquo-sodique. 25

On utilise le catalyseur supporté contenant 0,07% (poids) de cobalt préparé dans l'exemple 1c, mais sans procéder au départ à l'activation par une solution méthanolique de soude.

On procède à l'adoucissement d'un kérósène selon les mêmes conditions que dans l'exemple 1c. On constate cette fois-ci que la teneur en mercaptan de la charge adoucie croît rapidement, jusqu'à atteindre 10ppm au cours de 100 heures de marche. 30

On procède alors à une rejuvénation du catalyseur par une solution 35

aqueuse de soude à 7%. Ceci permet au catalyseur de retrouver son activité et de fournir un kérosène contenant moins de 10ppm de soufre mercaptan pendant environ 90 heures. La même opération est répétée toutes les 90 heures environ et montre que le catalyseur a 5 une stabilité satisfaisante.

Exemple 2 -

a) - Préparation d'un catalyseur à partir d'un sel de cobalt et de tétracyano 1,4-dithiine (catalyseur B).

10

Dans un ballon de 2 litres on introduit 19,5g de tétracyanodithiine, 11,5g d'octoate de cobalt en solution dans le xylène (11% poids de cobalt) et 1 litre de trichlorobenzène. On agite et on porte à reflux la solution à environ 220°C pendant 4 heures. On obtient alors un 15 précipité noir que l'on filtre, que l'on lave à l'acétone et que l'on sèche sous vide. Le rendement est de 19g. L'analyse élémentaire de ce complexe B indique qu'il contient en poids 5% de cobalt, 40% de carbone, 22% d'azote, 24% de soufre et 4% d'hydrogène.

20 b) - Adoucissement en milieu biphasique liquide.

On procède comme dans l'exemple 1b en dissolvant 100 mg de catalyseur B dans 20 cm³ de soude à 7% (poids), puis en ajoutant 80 cm³ d'heptane, et 5g de tertiobutylmercaptan. Le temps au bout duquel 25 l'intégralité du mercaptan est transformée en disulfure par l'oxygène moléculaire est d'environ 40 minutes. Le même temps de réaction est obtenu pour l'adoucissement de 6 charges consécutives de 5g de mercaptan.

30 c) - Adoucissement en lit fixe et en milieu anhydre.

On procède comme dans l'exemple 1c en percolant 250cm³ d'une solution aqueuse de soude à 5% (poids) contenant 1,3g de catalyseur B sous forme dissoute. Puis on active le catalyseur obtenu par une 35 l'interaction m'thanolique de soude à 5% (poids).

On procède alors à l'adoucissement d'un kérosène identique à celui de l'exemple 1c et dans les mêmes conditions. La durée de vie du catalyseur au cours de laquelle la teneur résiduelle en mercaptan de la charge adoucie est inférieure à 10ppm est de 600 heures.

5

d) - Adoucissement en lit fixe et en milieu aquo sodique.

On procède comme dans l'exemple 1d en utilisant le catalyseur préparé dans l'exemple 1c, mais non activé par la soude méthanolique.

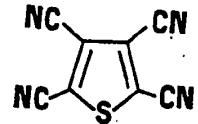
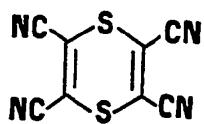
10

La durée de vie du catalyseur est de 80 heures. Après rejuvénations successives du catalyseur par une solution aqueuse de soude à 7%, on obtient plusieurs cycles successifs d'adoucissement d'une durée environ égale à 70 heures de marche.

Revendications

1/ Catalyseur d'adoucissement d'hydrocarbures obtenu en faisant réagir un précurseur métallique choisi dans le groupe constitué par un métal de transition, un sel d'un métal de transition et un complexe d'un métal de transition, avec au moins un composé choisi parmi le tétracyano 1,4-dithiine de formule (I) et le tétracyano thiophène de formule (II):

10



I

II

15

2/ Procédé selon la revendication 1 dans lequel le métal de transition est choisi dans le groupe constitué par le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le manganèse et le vanadium.

20

3/ Catalyseur selon l'une des revendications 1 et 2, obtenu par réaction entre le précurseur métallique et le composé de formule I ou de formule II, à une température comprise entre 20 et 250°C environ.

25

4/ Catalyseur selon l'une des revendications 1 et 2, obtenu par réaction entre le précurseur métallique et le composé de formule I ou de formule II, le rapport entre le composé I ou II et le précurseur métallique étant compris entre 1 et 10.

30

5/ Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans un procédé d'adoucissement liquide-liquide, le catalyseur étant utilisé en solution dans une solution aqueuse alcaline à l'aide de laquelle on extrait les mercaptans d'une charge hydrocarbonée.

- 6/ Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans un procédé d'adoucissement d'hydrocarbures, le dit catalyseur étant utilisé sur un support solide.
- 5 7/ Utilisation du catalyseur selon la revendication 6 sur un support choisi dans le groupe constitué par le charbon actif, les silices, les alumines, les silice alumines, les alumino silicates, les zéolithes, les terres activées et les résines échangeuses d'ions.
- 10 8/ Utilisation selon l'une des revendications 6 ou 7 d'un catalyseur renfermant un mélange des composés de formule I et II.